

## AUSLEGESCHRIFT 1 049 845

C 14193 IVb/12o

ANMELDETAG: 4. JANUAR 1957

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

5. FEBRUAR 1959

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen aus Olefinen.

Carbonylverbindungen, wie z. B. Acetaldehyd und Ketone, werden nach bekannten Verfahren aus Olefinen in einem Zweistufenprozeß hergestellt. Im allgemeinen wird dabei das Olefin zum Alkohol hydratisiert, der dann in einem weiteren Verfahren zum Aldehyd bzw. Keton dehydriert oder oxydiert wird.

Für die Hydratisierung werden im wesentlichen zwei Verfahren angewandt, ein Flüssig-Phase-Verfahren mit Alkylschwefelsäure als Zwischenprodukt und ein Gas-Phase-Verfahren mit Phosphorsäure- oder Wolframoxyd-katalysatoren.

Diese Verfahren sind jedoch nicht voll befriedigend. Deshalb hat man sich bemüht, die erwähnten Verbindungen durch direkte Oxydation von Kohlenwasserstoffen herzustellen. Nach der deutschen Patentschrift 168 291 wird durch Oxydation von Äthylen mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf bei 400°C Formaldehyd erhalten. Bei der weiteren Verfolgung älterer Arbeiten von Willstätter und Bommer sowie von Bone wird festgestellt, daß Acetaldehyd das erste faßbare Zwischenprodukt der Oxydation von Äthylen ist (Journal Soc. Chem. Ind., 41, S. 303 bis 310).

Nach der deutschen Patentschrift 664 879 gelingt es, bei Zusatz katalytischer Mengen von Stickoxyden Formaldehyd und Acetaldehyd durch Oxydation von Äthylen und anderen Olefinen zu erhalten. Außerdem ist in den französischen Patentschriften 891 209 und 1 001 377 ein Verfahren beschrieben, bei dem Acetaldehyd durch Oxydation von Äthylen in Gegenwart von viel Kohlendioxyd als Hauptprodukt erhalten wird. Als Katalysator wird dabei Silber auf Metalloxyden verwendet.

In keinem Falle ist es gelungen, Olefine mit hohen Ausbeuten in die entsprechenden Carbonylverbindungen gleicher Kohlenstoffzahl zu überführen oder gar Acetaldehyd und höhere Carbonylverbindungen in wirtschaftlich interessanten Ausbeuten zu erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß man Olefine mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Gegenwart von Wasser in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxydieren kann, wenn man Katalysatoren verwendet, welche Verbindungen der Platinmetalle enthalten.

Die Bildung der Carbonylverbindungen erfolgt bereits bei niedriger Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit und kann durch erhöhte Temperatur noch begünstigt werden. Die Wahl der optimalen Reaktionstemperatur hängt auch von den Siedepunkten der Olefine und der entsprechenden Carbonylverbindungen ab.

Katalytisch wirksam sind Verbindungen der Platinmetalle, insbesondere des Palladiums. Man kann auch die Metalle selbst verwenden, die in Gegenwart von sauren Substanzen, insbesondere von HCl, während des Ver-

## Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen

Anmelder:

Consortium

für elektrochemische Industrie G. m. b. H.,  
München 25, Zielstattstr. 20

Dr. Jürgen Smidt, München-Solln,  
Dr. Walter Hafner, Dr. Josef Sedlmeier, München,  
Dr. Reinhard Jira, München-Pasing,  
und Dipl.-Ing. Rudolf Rüttinger,  
Deisenhofen bei München,  
sind als Erfinder genannt worden

2

fahrens zu den wirksamen Verbindungen oxydiert werden.

Die Aktivität der Katalysatoren kann durch verschiedene Zusätze noch wesentlich gesteigert werden. Als Zusätze sind Metallsalze und die bereits erwähnten sauren Substanzen geeignet. Besonders geeignete Metallsalze sind solche, die entweder hygroskopisch sind, wie Calciumchlorid, oder durch Übergang in verschiedene Wertigkeitsstufen die Oxydation fördern, wie z. B. Ferrichlorid. Diese Katalysatorsubstanzen werden vorzugsweise auf Träger mit großer Oberfläche aufgebracht. Geeignete Träger sind z. B. Aktivkohle, Tonerde, Kieselerde, Bimsstein und Silikate.

Es ist bekannt, daß wäßrige Lösungen von Palladiumchlorid durch Äthylen unter Abscheidung von metallischem Palladium reduziert werden und daß dabei Acetaldehyd gebildet wird. Diese Reduktionsreaktion hat seither vielfache analytische Anwendung gefunden, doch blieb die Bildung von Aldehyd unbeachtet.

H. Wieland (B., 45, S. 2607) hat festgestellt, daß Acetaldehyd in wäßriger Lösung durch feinverteiltes Palladium sogar bei Ausschluß von Luft zu Essigsäure oxydiert wird. Überraschenderweise kann diese Folge-reaktion bei dem Verfahren der Erfindung fast völlig vermieden werden.

Es ist ferner bekannt, daß metallisches Palladium bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Sauerstoff und Salzsäure (Pogg. Ann., 71, S. 435, 1847), Eisen(III)-chlorid (C. R., 54, S. 1078, 1862) oder Kupfer(II)-chlorid (Analyst, 29, S. 349, 1904), wieder aufgelöst wird. Schließlich ist noch bekannt, daß Eisen(II)-chlorid (J. phys. Chem., 5, S. 632, 1901) und Kupfer(I)-chlorid (Lieb. Ann., 473, S. 295, 1929), welche bei der Einwirkung von Eisen(III)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid auf metallisches Palladium entstehen, durch Sauerstoff wieder zu Eisen(III)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid oxydiert werden.

Des weiteren ist bekannt, daß Kaliumchloroplatinat mit Äthylén (Izv. Plat., 14, S. 96, 101, 1937) unter Bildung eines Olefinkomplexes reagiert, der mit Wasser bei Siedetemperatur unter Bildung von Acetaldehyd, Salzsäure und metallischem Platin zerfällt. Auch die Auflösung von metallischem Platin mit Salzsäure und Sauerstoff (Am. Soc., 15, S. 273, 1893) oder Eisen(III)-chlorid (C. R., 52, S. 758, 1861) sowie die sauerstoffübertragende Wirkung von Metallsalzen mit mehreren Wertigkeitsstufen, wie z. B.  $\text{MnCl}_2$  (C. R., 138, S. 1299, 1904) bei dieser Reaktion, ist seit vielen Jahrzehnten beschrieben. Von Propylen und Isobutylen ist bekannt, daß sie Palladiumchloridlösung schnell reduzieren, ohne daß dabei  $\text{CO}_2$  gebildet wird.

In der deutschen Patentschrift 713 791 werden außerdem die technische Verwendung der angeführten Reaktionen und ihre Ausführungsformen bei der oxydativen Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasen beschrieben.

Es ist überraschend, daß unter den aufgefundenen Reaktionsbedingungen die bekannten Teilreaktionen zu einem katalytischen Verfahren kombiniert werden können und daß eine so leicht oxydable Verbindung wie Acetaldehyd in hoher Ausbeute aus einem Medium erhalten wird, dessen Oxydationskraft so groß ist, daß selbst Edelmetalle oxydiert werden.

Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich besonders zur Umsetzung gasförmiger Olefine. Die Zusammensetzung des Olefin-Sauerstoff-Gemisches kann in weiten Grenzen schwanken.

Bei Verwendung von Trägerkatalysatoren braucht Wasser nicht unbedingt in Form von Wasserdampf zugesetzt zu werden. Es kann auch ganz oder teilweise als Wasserstoff zugeführt werden, der mit Sauerstoff in Gegenwart des Katalysators Wasser bildet. Die Durchführung kann in allen für die Umsetzung von Gasen an festen Kontakten geeigneten Vorrichtungen, wie z. B. Röhrensystemen oder Wirbelschichten, erfolgen.

Die Abtrennung der Carbonylverbindungen erfolgt in einfacher Weise durch Kondensation oder Auswaschen. Der streng spezifische Verlauf der Reaktion führt zu reinen, einheitlichen Produkten in fast quantitativer Ausbeute. Es treten nahezu keine Nebenprodukte auf, die bei einer Kreislaufführung der nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen durch ihre Anhäufung stören könnten.

Die vorliegende Erfindung gestattet somit die Herstellung wichtiger Carbonylverbindungen in einem außerordentlich einfachen, kontinuierlich führbaren, einstufigen Verfahren aus leicht zugänglichen Olefinen.

#### Beispiel 1

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

100 Gewichtsteile Palladium-Kohle-Katalysator (Org. Synth., 26, S. 78, Beispiel D) mit 5% Palladium werden mit 500 Gewichtsteilen 1 n-Salzsäure gewaschen und 15 Stunden über Calciumchlorid getrocknet.

Ein Gasgemisch, bestehend aus 86%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 8%  $\text{O}_2$  und 6%  $\text{H}_2$ , wird bei 40°C mit Wasserdampf gesättigt und bei

der gleichen Temperatur durch ein mit dem Katalysator beschicktes Röhrenbündel geleitet. Der gebildete Acetaldehyd wird aus dem Abgas in bekannter Weise, z. B. durch Auswaschen, gewonnen. Der Umsatz beträgt bei 5 einmaligem Durchgang 3,1%.

#### Beispiel 2

Ein Gasgemisch, bestehend aus 91%  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 9%  $\text{O}_2$ , wird bei 50°C mit Wasserdampf gesättigt und über einen, wie im Beispiel 1 beschrieben, hergestellten Katalysator, der 3% Palladium enthält, geleitet. Der gebildete Acetaldehyd wird durch Kühlung aus den Reaktionsgasen abgeschieden. Das restliche Gasgemisch wird nach entsprechender Zugabe von Sauerstoff erneut über den Kontakt geleitet. Im Kreislaufverfahren werden so aus 40 g Äthylen 56 g Acetaldehyd entsprechend einer Ausbeute von 89% erhalten.

#### Beispiel 3

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

8 Gewichtsteile Palladiumchlorür und 9 Gewichtsteile Calciumcarbonat werden in verdünnter Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 100 Gewichtsteilen granulierter Kohle bei 120°C zur Trockne eingedampft.

Ein Gasgemisch aus 80% Propylen und 20% Sauerstoff wird bei 63°C mit Wasserdampf gesättigt und bei der gleichen Temperatur über den Katalysator geleitet. Bei einmaligem Durchgang wurden aus 52 Gewichtsteilen Propylen 2,2 Gewichtsteile Aceton erhalten.

#### Beispiel 4

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

10 Gewichtsteile Palladiumchlorid, 15 Gewichtsteile Calciumchlorid sowie 10 Gewichtsteile Ferrichlorid werden in Wasser gelöst und auf 100 Gewichtsteile granulierter Kohle aufgetragen.

Leitet man 30 Gewichtsteile einer Mischung aus 40 84 Volumprozent Äthylen und 16 Volumprozent Sauerstoff, die bei 90°C mit Wasserdampf gesättigt ist, bei 105°C über diesen Katalysator, so erhält man bei einem Durchgang 10,5 Gewichtsteile Acetaldehyd.

Der Umsatz des eingesetzten Äthylens zu Aldehyd beträgt daher 27%.

#### Beispiel 5

16 Gewichtsteile einer Mischung aus 20 Volumprozent Sauerstoff und 80 Volumprozent eines Gemisches von 1-2-Butylen werden bei 83°C über 100 Gewichtsteile Katalysator (wie im Beispiel 3) geleitet. Bei einem Durchgang entstehen 0,34 Gewichtsteile Methyläthylketon, was einem Umsatz von 1,9% entspricht.

#### Beispiel 6

Über den gleichen Katalysator und unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 4 werden 30 Gewichtsteile eines Gemisches aus 80 Volumprozent Propylen und 20 Volumprozent Sauerstoff geleitet. Dabei werden 60 6,3 Gewichtsteile Aceton erhalten, was einem Umsatz des Propylens von 18% entspricht.

#### Beispiel 7

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Imprägnieren von 10 Gewichtsteilen Aktivkohle mit einer Lösung von 0,1 Gewichtsteilen  $\text{PdCl}_2$ , 0,5 Gewichtsteilen  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,3 Gewichtsteil  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 9 Gewichtsteilen Wasser und anschließendes Trocknen bei 105°C.

Über den Katalysator wurde ein Gemisch aus 67 Volumprozent Wasserdampf, 5,3 Volumprozent  $O_2$  und 27,7 Volumprozent  $C_2H_4$  geleitet. Die Kontakttemperatur betrug  $99^\circ C$ , der Druck 720 mm Hg-Säule. In 1 Stunde entstanden aus 4,1 Gewichtsteilen  $C_2H_4$  1,5 Gewichtsteile Acetaldehyd, was einem Umsatz von 24% des Äthylens entspricht.

#### Beispiel 8

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Auf 18 Gewichtsteile eines silikatischen Katalysatorträgers wurden zuerst 0,5 Gewichtsteile  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  und dann 0,2 Gewichtsteile  $PdCl_2$  gemeinsam mit 0,3 Gewichtsteilen  $FeCl_3$  und 0,5 Gewichtsteilen  $Mg(ClO_4)_2$  aufgetragen.

Leitet man über diesen Katalysator in 1 Stunde 5 Gewichtsteile einer Mischung von 84 Volumprozent  $C_2H_4$  und 16 Volumprozent  $O_2$  zusammen mit 0,56 Gewichtsteilen Wasserdampf und hält man die Katalysatortemperatur dabei auf  $80^\circ C$ , so entstehen 1,45 Gewichtsteile Acetaldehyd. Dabei werden annähernd 23% des Äthylens umgesetzt.

#### Beispiel 9

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Durch Imprägnieren mit wäßriger Lösung wurden auf 10 Gewichtsteile Aktivkohle 0,3 Gewichtsteile  $PdBr_2$ , 0,5 Gewichtsteile  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  und 0,75 Gewichtsteile  $CuBr_2$  aufgetragen.

Über diesen Katalysator wurden bei  $100^\circ C$  in 1 Stunde 6,7 Gewichtsteile einer Mischung von 16 Volumprozent  $O_2$  und 84 Volumprozent  $C_2H_4$  geleitet, welche zuvor noch bei  $88^\circ C$  mit Wasserdampf gesättigt worden waren.

Es entstanden 0,92 Gewichtsteile Acetaldehyd, was einem Umsatz von rund 10% des Äthylens entspricht.

#### Beispiel 10

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

10 Gewichtsteile Aktivkohle wurden zunächst mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,2 Gewichtsteilen  $PdCl_2$ , 0,4 Gewichtsteilen  $FeCl_3$  und 1 Gewichtsteil  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  getränkt und getrocknet. Dann wurde eine Mischung von 1 Gewichtsteil  $H_3PO_4$  ( $d = 1,7$ ) mit 15 Gewichtsteilen Wasser dazugegeben und nochmals bei  $105^\circ C$  getrocknet.

Über diesen Katalysator wurden bei  $100^\circ C$  stündlich 6,7 Gewichtsteile eines Gemisches von 16 Volumprozent  $O_2$  und 84 Volumprozent  $C_2H_4$  geleitet, nachdem die Gase zuvor bei  $89^\circ C$  mit Wasserdampf gesättigt worden waren.

Nach 25 Betriebsstunden wurden so je Stunde 2,6 Gewichtsteile Acetaldehyd gebildet, was einem Äthylenumsatz von über 28% gleichkommt.

#### Beispiel 11

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

0,2 Gewichtsteile  $PdCl_2$ , 1 Gewichtsteil  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  und 0,4 Gewichtsteile  $FeCl_3$  wurden unter Erwärmen in 18 Gewichtsteilen Wasser gelöst, 10 g Aktivkohle zugefügt und das Ganze unter gelegentlichem Umrühren im Verlauf von 2 Stunden bei  $105^\circ C$  zur Trockne gebracht.

Beim Überleiten eines wasserdampfgesättigten Gasgemisches aus 84 Volumprozent  $C_2H_4$  und 16 Volumprozent  $O_2$  über diesen Katalysator bildeten sich bei  $20^\circ C$  aus 3,8 Gewichtsteilen  $C_2H_4$  in 1 Stunde 0,22 Gewichtsteile Acetaldehyd, was einem Äthylenumsatz von 3,7% entspricht.

#### Beispiel 12

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Auf 18 Gewichtsteile des Katalysatorträgers wie im Beispiel 8 werden 0,5 Gewichtsteile  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  sowie 0,2 Gewichtsteile  $PdCl_2$  mit 0,3 Gewichtsteilen  $FeCl_3$  aufgetragen.

Leitet man bei  $80^\circ C$  darüber ein bei  $71^\circ C$  mit Wasserdampf gesättigtes Gasgemisch aus 16 Volumprozent  $C_2H_4$  und 84 Volumprozent Luft, so erhält man aus 0,77 Gewichtsteilen  $C_2H_4$  in der Stunde 0,88 Gewichtsteile Acetaldehyd. Das bedeutet einen Äthylenumsatz von etwa 72%.

#### Beispiel 13

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

1 Gewichtsteil  $PdCl_2$ , 1 Gewichtsteil  $CaCl_2$  und 0,3 Gewichtsteile  $FeCl_3$  wurden unter Erwärmen in wenig Wasser gelöst. Dazu wurden 10 Gewichtsteile Aktivkohle gegeben und das Ganze unter gelegentlichem Umrühren bei  $105^\circ C$  zur Trockne gebracht.

Bei  $100^\circ C$  wurde ein Gemisch auf 70 Volumprozent Wasserdampf, 9 Volumprozent  $O_2$  und 21 Volumprozent  $C_2H_4$  über diesen Katalysator geleitet. Bei einem stündlichen Durchsatz von 3 Gewichtsteilen  $C_2H_4$  bildeten sich 3,1 Gewichtsteile Acetaldehyd. Das entspricht einer Raum-Zeit-Leistung von 103 g Acetaldehyd je Liter Katalysator je Stunde.

#### Beispiel 14

Über den gleichen Katalysator wie im Beispiel 12 wurde bei  $80^\circ C$  und unter einem Druck von 0,68 ata ein Gasgemisch aus 34 Volumprozent Wasserdampf, 13 Volumprozent  $O_2$  und 53 Volumprozent  $C_2H_4$  geleitet. Dabei bildeten sich in 1 Stunde aus 14,2 Gewichtsteilen  $C_2H_4$  1,7 Gewichtsteile  $CH_3COOH$ . Das heißt, daß 8,7% des Propylens in Aceton umgesetzt wurden.

#### Beispiel 15

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

5 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer wäßrigen Lösung von 0,1 Gewichtsteil  $PdCl_2$ , 0,7 Gewichtsteilen  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  und 0,4 Gewichtsteilen  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$  imprägniert und bei  $105^\circ C$  getrocknet.

Über diesen Katalysator leitet man ein bei  $89^\circ C$  mit Wasserdampf gesättigtes Gemisch aus 84 Volumprozent  $C_2H_4$  und 16 Volumprozent  $O_2$ , wobei man eine Temperatur von  $99^\circ C$  einhält. Aus 4,1 Gewichtsteilen  $C_2H_4$  entstehen in 1 Stunde 0,48 Gewichtsteile Acetaldehyd, was einer Raum-Zeit-Leistung von 32 g Acetaldehyd je Liter Katalysator je Stunde entspricht.

#### Beispiel 16

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

17 g Aktivkohle werden mit einer Lösung von 1,6 g  $PtCl_2$  in verdünnter Salzsäure portionsweise imprägniert. Nach kurzem Trocknen werden noch 3 g  $FeCl_3$  durch Tränken mit einer wäßrigen Lösung aufgebracht.

Über diesen Katalysator wird ein Gasgemisch von 72,8 Volumprozent  $H_2O$ , 21,8 Volumprozent  $C_2H_4$  und 5,4 Volumprozent  $O_2$  mit einer Geschwindigkeit von 8,8 l je Stunde bei  $150^\circ C$  geleitet.

Im Verlauf von 5 Stunden werden 1,35 g Aceton erhalten, was einem Umsatz von 6% des Propylens entspricht.

## Beispiel 17

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

18 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer Lösung von 3 Gewichtsteilen Kupfer(II)-hexabromoplatinat (IV) in Wasser imprägniert und bei 105°C getrocknet.

Ein Gasgemisch, bestehend aus 79 Volumprozent Propylen und 21 Volumprozent Sauerstoff, wird bei 90°C mit Wasserdampf gesättigt und bei 150°C über den Katalysator geleitet. In 5 Stunden werden 16 Gewichtsteile Propylen durchgesetzt und dabei 1,7 Gewichtsteile Aceton erhalten. Das entspricht einem Umsatz des Propylens von 7,7%.

## Beispiel 18

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

21,2 Gewichtsteile  $\text{SiO}_2$ -Gel werden mit einer Lösung von 1,8 Gewichtsteilen Rhodium-oxydhydrat (54,7% Rh) in verdünnter Salzsäure getränkt und bei 105°C getrocknet.

Über diesen Katalysator wird bei 150°C ein Propylen-Sauerstoff-Gemisch mit 20 Volumprozent  $\text{O}_2$  geleitet, das bei 91°C mit Wasserdampf gesättigt wurde. In 5 Stunden werden aus 8 Gewichtsteilen Propylen 0,74 Gewichtsteile Aceton entsprechend einem Umsatz von 6,7% erhalten.

## Beispiel 19

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

10 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 Gewichtsteil  $\text{FeCl}_3$  und 0,75 Gewichtsteilen  $\text{PdCl}_2$  imprägniert und 2 Stunden bei 105°C getrocknet.

Unter Normaldruck werden bei 99°C in 1 Stunde 10,5 Gewichtsteile eines Gemisches aus n-Buten-Isomeren und 1,5 Gewichtsteilen  $\text{O}_2$  über diesen Kontakt geführt, nachdem die Gase zuvor bei 89°C mit Wasserdampf gesättigt wurden.

Dabei bildeten sich 1,6 Gewichtsteile Methyläthylketon, was einem Umsatz von annähernd 12% entspricht.

## Beispiel 20

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

0,1 Gewichtsteil  $\text{PdCl}_2$ , 0,5 Gewichtsteile  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 0,2 Gewichtsteile  $\text{FeCl}_3$  wurden auf 5 Gewichtsteile eines silikatischen Trägermaterials aufgetragen.

Beim Überleiten eines bei 90°C mit Wasserdampf gesättigten Gasgemisches von 84 Volumprozent  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 16 Volumprozent  $\text{O}_2$  bildeten sich stündlich aus 3,68 Gewichtsteilen Äthylen 0,11 Gewichtsteile Acetaldehyd.

## Beispiel 21

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Palladium-Mohr wurde in einer Mischung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  unter Erwärmen in Lösung gebracht. Die Salpetersäure wurde durch stärkeres Erhitzen vertrieben und die zurückgebliebene braune Lösung vorsichtig mit dem zehnfachen Volumen Äthylacetat versetzt. Das dabei ausgefallene ockerfarbige Produkt wurde abfiltriert, schnell mit Äthylacetat und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,4 Gewichtsteile dieses Palladiumphosphates wurden in 10 Gewichtsteilen 1 n-HCl gelöst und 10 Gewichtsteile Aktivkohle dazugegeben. Nach Trocknung bei 105°C

wurde weiterhin eine Lösung von 0,4 Gewichtsteilen  $\text{FeCl}_3$ , 0,2 Gewichtsteilen  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 1 Gewichtsteil  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 9 Gewichtsteilen Wasser zugefügt und nochmals 2 Stunden bei 105°C getrocknet.

Über diesen Katalysator wurde stündlich eine Gas-mischung aus 4,26 Gewichtsteilen  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 0,93 Gewichtsteilen  $\text{O}_2$  und 1 Gewichtsteil Wasser geleitet. Bei einer Kontakttemperatur von 75°C bilden sich daraus 1,9 Gewichtsteile Acetaldehyd, was einem Äthylenumsatz von 28% entspricht. Der Sauerstoff wird zu etwa 75% verbraucht.

## Beispiel 22

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

0,5 Gewichtsteile Palladiumphosphat (Herstellung wie im Beispiel 21) werden zusammen mit 0,3 Gewichtsteilen  $\text{COCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 10 Gewichtsteilen 1 n-HCl gelöst, 10 Gewichtsteile Aktivkohle hinzugefügt und das Ganze bei 105°C zur Trockne gebracht. Anschließend läßt man eine Lösung von 1 Gewichtsteil  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 18 Gewichtsteilen Wasser und 0,5 Gewichtsteilen Essigsäure in drei Portionen aufsaugen. Dazwischen wird immer wieder getrocknet. Schließlich werden in gleicher Weise noch 0,2 Gewichtsteile  $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  gelöst in 9 Gewichtsteilen Wasser, aufgetragen.

Über den bei 105°C getrockneten Kontakt wird bei 75°C stündlich eine bei 70°C mit Wasserdampf gesättigte Mischung aus 4,26 Gewichtsteilen  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 0,93 Gewichtsteilen  $\text{O}_2$  geführt. Es entstehen daraus 1,6 Gewichtsteile Acetaldehyd in der Stunde.

## Beispiel 23

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

7 Gewichtsteile eines porösen Trägermaterials auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis wurden 10 Minuten in eine 3%  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ -Lösung gelegt, getrocknet und auf etwa 500°C erhitzt. Dann wurden 0,07 Gewichtsteile  $\text{PdCl}_2$ , 0,35 Gewichtsteile  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 0,14 Gewichtsteile  $\text{FeCl}_3$  aufgetragen. Ein bei 90°C mit Wasserdampf gesättigtes Gemisch aus 16 Volumprozent  $\text{O}_2$  und 84 Volumprozent  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurde über den Katalysator geleitet. Bei einer Kontakttemperatur von 100°C entstanden aus 4,35 Gewichtsteilen  $\text{C}_2\text{H}_4$  in 1 Stunde 0,035 Gewichtsteile Acetaldehyd.

Für die in den Beispielen 24 bis 27 beschriebenen Druckversuche wird als Reaktionsgefäß ein innen emailliertes Stahlrohr von 12 mm lichter Weite und 260 mm Länge verwendet. Das Rohr ist mit einem Mantel versehen und wird durch Umpumpen einer Heizflüssigkeit auf die Reaktionstemperatur gebracht.

## Beispiel 24

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

2,8 Gewichtsteile Iridium(IV)-oxyhydrat (71% Ir) werden 12 Stunden bei 22°C mit trockenem Chlorwasserstoff unter Normaldruck behandelt. Mit einer wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes werden 16 Gewichtsteile Aktivkohle getränkt und bei 105°C getrocknet. Anschließend werden noch 4 Gewichtsteile Eisen(III)-chlorid aufgebracht. 25 ccm dieses Katalysators werden in das Reaktionsrohr eingebracht.

Mit einem Gasgemisch von 64 Volumprozent Äthylen, 12 Volumprozent  $\text{O}_2$  und 24 Volumprozent Wasserdampf werden bei einer Reaktionstemperatur von 150°C und einem Druck von 11 Atmosphären je Liter Katalysator-

raum in der Stunde 18,4 g Acetaldehyd erhalten. Die Raumgeschwindigkeit beträgt dabei 920 Std.<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 25

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Aktivkohle wird imprägniert mit 10% Ru (in Form von wasserlöslichen Rutheniumchlorid aufgetragen) und 10% FeCl<sub>3</sub>.

Unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 24 beträgt die Raum-Zeit-Ausbeute 17,6 g/l/Std.

#### Beispiel 26

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Auf Aktivkohle werden mittels einer wäßrigen Lösung 10% Natrium-hexahydroxoplatinat (IV) und 15% VOSO<sub>4</sub> aufgebracht.

Gasgemisch: 50 Volumprozent Äthylen, 10 Volumprozent O<sub>2</sub>, 40 Volumprozent H<sub>2</sub>O. Raumgeschwindigkeit: 610 Std.<sup>-1</sup>.

Bei 200°C Reaktionstemperatur und 16 Atmosphären Gesamtdruck beträgt die Raum-Zeit-Ausbeute an Acetaldehyd 10,3 g/l/Std.

#### Beispiel 27

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Auf Aktivkohle werden mittels einer wäßrigen Lösung 1,7% PdCl<sub>2</sub>, 8,6% CuCl<sub>2</sub> und 3,4% FeCl<sub>3</sub> aufgebracht.

Gasgemisch: 80 Volumprozent Äthylen, 15 Volumprozent O<sub>2</sub>, 5 Volumprozent H<sub>2</sub>O. Raumgeschwindigkeit: 610 Std.<sup>-1</sup>.

Bei 103°C Reaktionstemperatur und 6 Atmosphären Gesamtdruck beträgt die Raum-Zeit-Ausbeute an Acetaldehyd 64 g/l/Std.

#### Beispiel 28

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

12 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer Lösung von 0,5 Gewichtsteilen Ammoniummolybdat in 15 Gewichtsteilen Wasser getränkt und getrocknet. Dann werden in gleicher Weise 0,2 Gewichtsteile PdCl<sub>2</sub> zusammen mit 1 Gewichtsteil CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O aufgetragen und der Kontakt bei 105°C getrocknet.

Führt man über diesen Kontakt bei einer Temperatur von 79°C stündlich ein Gemisch von 5,67 Gewichtsteilen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 1,25 Gewichtsteilen O<sub>2</sub> und 2,33 Gewichtsteilen Wasser, so werden nach etwa 10stündiger Anlaufzeit je Stunde 1,4 Gewichtsteile Acetaldehyd erhalten.

#### Beispiel 29

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

12 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Gewichtsteil CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, 1 Gewichtsteil VOSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O und 0,2 Gewichtsteilen PdCl<sub>2</sub> imprägniert und bei 105°C getrocknet.

Unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 28 werden stündlich 1,65 Gewichtsteile Acetaldehyd erhalten.

#### Beispiel 30

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

12 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,2 Gewichtsteilen PdCl<sub>2</sub>, 70

0,6 Gewichtsteilen CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, 0,1 Gewichtsteil FeCl<sub>3</sub> und 0,4 Gewichtsteilen CrCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O imprägniert und bei 105°C getrocknet.

Unter den Reaktionsbedingungen von Beispiel 28 werden stündlich 1,35 Gewichtsteile Acetaldehyd erhalten.

#### Beispiel 31

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

10 Gewichtsteile Aktivkohle werden mit einer Lösung von 0,05 Gewichtsteilen PdCl<sub>2</sub>, 0,5 Gewichtsteilen CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und 0,5 Gewichtsteilen FeCl<sub>3</sub> in 15 Gewichtsteilen Wasser imprägniert und bei 105°C getrocknet.

Führt man über diesen Kontakt bei einer Temperatur von 60°C stündlich ein bei 59°C mit Wasserdampf gesättigtes Gemisch von 6,1 Gewichtsteilen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 1,3 Gewichtsteilen O<sub>2</sub>, so werden nach kurzer Anlaufzeit 0,4 Gewichtsteile Acetaldehyd je Stunde erhalten.

#### Beispiel 32

Ein Gasgemisch, bestehend aus 2 Volumprozent Äthylen und 98 Volumprozent Luft, wird bei 80°C mit Wasserdampf gesättigt und mit einer Geschwindigkeit von stündlich 8,2 l bei 85°C über 50 ml des im Beispiel 27 beschriebenen Katalysators geleitet. Das Äthylen wird hierbei vollständig zu Acetaldehyd umgesetzt.

#### Beispiel 33

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Aktivkohle wird mit 2% PdCl<sub>2</sub> und 10% CuCl<sub>2</sub> imprägniert.

Ein Gasgemisch, bestehend aus 80 Volumprozent Äthylen und 20 Volumprozent Sauerstoff, wird bei 90°C mit Wasserdampf gesättigt und bei 102°C mit einer Geschwindigkeit von 6 l je Stunde über 50 ml des Katalysators geleitet. Der Umsatz zu Acetaldehyd beträgt 42%.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen durch Oxydation von Olefinen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß bei Gegenwart von Wasser Katalysatoren verwendet werden, welche Verbindungen der Platinmetalle enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden, die Palladium oder dessen Verbindungen enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Platinmetallverbindungen enthaltende Katalysatoren verwendet werden, die zusätzlich andere Metallsalze und saure Substanzen enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß Platinmetallverbindungen enthaltende Katalysatoren verwendet werden, die zusätzlich solche Metallsalze enthalten, die entweder hygroskopisch sind oder deren Metalle reversibel in mehrere Wertigkeitsstufen übergehen können.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorsubstanzen auf Trägern mit großer Oberfläche angewandt werden.

6. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß entsprechend den eingesetzten Olefinen Reaktionstemperaturen von 50 bis 300°C angewandt werden.

7. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Druckbereich zwischen 0,1 und 20 Atmosphären gearbeitet wird.

8. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen im Kreislauf geführt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 664 879;

Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, Teil B, S. 429;

Bailar: Chemistry of the Coordination Compounds (1956), S. 487 bis 508;

American Chem. Journ., 16 (1894), S. 265, 267.